(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320637

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl.5 C 0 9 K 11/08 識別記号 庁内整理番号 H 9159-4H

FΙ

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-134663

(22)出願日 平成 4年(1992) 5月27日 (71)出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝大門2丁目12番7号

(72)発明者 水上 友人

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ

トニクス株式会社小田原工場内

(72)発明者 舩山 地人

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ

トニクス株式会社小田原工場内

(72)発明者 小栗 康生

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ

トニクス株式会社小田原工場内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称 】 顔料付緑色発光蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 蛍光体への顔料付着時に顔料の凝集を抑制 し、強い付着力で多量の顔料を付着することのできる顔 料付緑色発光蛍光体の製造方法を提供しようとするもの である。

【構成】 緑色顔料を構成する元素の水溶液に緑色発光 蛍光体を分散させ、混合スラリーに沈殿剤又は尿素を添 加共沈させて沪過・水洗・乾燥・焼成するか、上記の共 沈物含有スラリーを水熱合成処理して沪過・水洗・乾燥 するか、緑色顔料を構成する金属元素のアルコキシドを 有機溶媒に溶解し、緑色発光蛍光体を混合し、加水分解 により金属酸化物として共沈させ、沪過・洗浄・乾燥・ 焼成するか、緑色顔料を構成する金属元素の有機金属化 合物を有機溶媒に溶解し、緑色発光蛍光体を混合したス ラリーを加熱加圧処理を施した後、沪過・洗浄・乾燥す ることを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方法で ある。

20

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料付緑色発光蛍光体の製造方法におい て、緑色顔料を構成する各金属元素の塩の水溶液に緑色 発光蛍光体を分散させて混合スラリーを調製した後、該 混合スラリーに沈殿剤を添加して上記金属元素を水酸化 物等として共沈させ、該共沈物と緑色発光蛍光体との混 合物を沪過し、水洗した後、乾燥し、焼成することを特 徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方法。

【請求項2】 顔料付緑色発光蛍光体の製造方法におい て、緑色顔料を構成する各金属元素の塩の水溶液に緑色 10 発光蛍光体及び尿素を添加して混合スラリーを調製した 後、該混合スラリーを加熱することにより、上記金属元 素を水酸化物として共沈させ、該共沈物と緑色発光蛍光 体との混合物を沪過し、水洗した後、乾燥し、焼成する ことを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の顔料付緑色発光蛍 光体の製造方法において、共沈物と緑色発光蛍光体との 混合物を水熱合成処理を施した後、沪過・水洗し、乾燥 することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方 法。

【請求項4】 顔料付緑色発光蛍光体の製造方法におい て、緑色顔料を構成する金属元素のアルコキシドを有機 溶媒に溶解し、緑色発光蛍光体を添加混合した後、加水 分解して金属酸化物として共沈させ、該共沈物と緑色発 光蛍光体との混合物を沪過し、洗浄した後、乾燥し、焼 成することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方 法。

【請求項5】 顔料付緑色発光蛍光体の製造方法におい て、緑色顔料を構成する金属元素の有機金属化合物を有 機溶媒に溶解又はスラリー化し、緑色発光蛍光体を添加 混合した後、加熱加圧処理を施して金属酸化物として上 記緑色発光蛍光体表面に付着させ、沪過・洗浄した後、 乾燥することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造 方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラーブラウン管など の蛍光膜に適した顔料付緑色発光蛍光体の製造方法に関 する。

[0002]

【従来の技術】カラーブラウン管や蛍光表示管などの画 像のコントラストを向上させるために、蛍光面における 外光の反射を吸収するフィルター材料を蛍光体表面に付 着することが知られている。また、蛍光体の発光スペク トルをシャープにするために、フィルター材料を蛍光体 表面に付着することもある。顔料付緑色発光蛍光体は、 通常、粒径約0.1~1.0 μmの緑色顔料を、バイン ダー(SBR、ゼラチン、アクリルポリマーなど)で蛍 光体表面に付着するが、バインダーを使用して顔料を付 着する方法では、付着時に顔料同志が凝集して蛍光膜特 2

性を劣化させるという問題がある。加えて、近年、コン トラストの向上の要望があり、顔料の付着量を従来の約 5倍程度高める必要があるが、付着量の増加はバインダ 一の増加を伴うため、優れた蛍光膜特性を得ることが一 層困難になり、かつ、顔料付着量の増加はブラウン管へ の塗布時に、一旦付着した顔料が剥離するという問題も ある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題 を解消し、蛍光体への顔料付着時に顔料の凝集を抑制 し、強い付着力で多量の顔料を付着することのできる顔 料付緑色発光蛍光体の製造方法を提供しようとするもの である。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、顔料付緑色発 光蛍光体の製造方法において、①緑色顔料を構成する各 金属元素の塩の水溶液に緑色発光蛍光体を分散させて混 合スラリーを調製した後、該混合スラリーに沈殿剤を添 加して上記金属元素を水酸化物等として共沈させ、該共 沈物と緑色発光蛍光体との混合物を沪過し、水洗した 後、乾燥し、焼成することを特徴とする顔料付緑色発光 蛍光体の製造方法、②緑色顔料を構成する各金属元素の 塩の水溶液に緑色発光蛍光体及び尿素を添加して混合ス ラリーを調製した後、該混合スラリーを加熱することに より、上記金属元素を水酸化物として共沈させ、該共沈 物と緑色発光蛍光体との混合物を沪過し、水洗した後、 乾燥し、焼成することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光 体の製造方法、③上記①又は②記載の顔料付緑色発光蛍 光体の製造方法において、共沈物と緑色発光蛍光体との 混合物を水熱合成処理を施した後、沪過・水洗し、乾燥 することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方 機溶媒に溶解し、緑色発光蛍光体を添加混合した後、加 水分解して金属酸化物として共沈させ、該共沈物と緑色 発光蛍光体との混合物を沪過し、洗浄した後、乾燥し、 焼成することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造 方法、及び、⑤緑色顔料を構成する金属元素の有機金属 化合物を有機溶媒に溶解又はスラリー化し、緑色発光蛍 光体を添加混合した後、加熱加圧処理を施して金属酸化 40 物として上記緑色発光蛍光体表面に付着させ、沪過・洗 浄した後、乾燥することを特徴とする顔料付緑色発光蛍 光体の製造方法である。

[0005]

【作用】本発明者等は、顔料付緑色発光蛍光体を種々検 討した結果、バインダーを用いずに緑色顔料を蛍光体に 付着させることにより、顔料付着時の顔料凝集を抑制す ることができ、蛍光体への顔料の付着力を向上させるこ とを見出した。

【0006】本発明で使用する好ましい緑色顔料につい 50 て、その構成酸化物及び構成比(モル比)を示すと次の 3

とおりである。

(a) $CoO: ZnO: NiO: TiO_2 = (0.3 \sim 1.5): (0.3 \sim 1.5): (0.3 \sim 1.5):$

(b) $C \circ O : Z \circ O : A \circ 1_2 \circ O_3 : T \circ O_2 = (0.3 \sim 1.5) : (0.3 \sim 1.5) : (0.3 \sim 1.5) : 1$

- (c) $C \circ O : Z \circ O = 1 : (3 \sim 12)$
- (d) C r_2 O_3

(e) CoO: A12 O3 = (1.2~2.6):1 【0007】本発明の顔料付緑色発光蛍光体の第1の製造方法は、緑色顔料を構成する各金属元素の塩の水溶液に緑色発光蛍光体を分散させて混合スラリーを調製した後、該混合スラリーに沈殿剤を添加して上記金属元素を水酸化物等として共沈させ、該共沈物と緑色発光蛍光体との混合物を沪過し、水洗した後、乾燥し、焼成することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方法であり、緑色顔料を構成する金属元素の塩としては、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩などの水溶液を使用することができ、また、沈殿剤としては、カ性ソーダ、炭酸ソーダ、蓚酸などを使用することができる。焼成温度は、約500~1200℃の範囲が好ましく、乾燥及び焼成には、電気炉、ガス炉、スチーム炉及び(遠)赤外加熱炉等を使用することができる。

【0008】本発明の顔料付緑色発光蛍光体の第2の製造方法は、第1の製造方法の沈殿剤の代わりに尿素を添加し、混合スラリーを加熱して金属元素を水酸化物として共沈させる点で相違し、その他の条件は第1の製造方法と同様にして顔料付緑色発光蛍光体を製造する方法である。なお、上記の加熱温度は70~100℃の範囲が好ましい。焼成条件は、第1の製造方法と同様であり、乾燥及び焼成用の炉も同じものを使用することができる。

【0009】本発明の顔料付緑色発光蛍光体の第3の製造方法は、第1又は第2の製造方法で焼成の代わりに、上記共沈物含有混合スラリーを圧力容器に入れて約100~1000℃、好ましくは200~500℃の温度範囲で水熱合成させて顔料付青色発光蛍光体を製造する方法である。

【0010】本発明の顔料付緑色発光蛍光体の第4の製造方法は、有機溶媒に緑色顔料を構成する各金属元素のアルコキシドを溶解し、緑色発光蛍光体を添加混合し、加水分解により金属酸化物を共沈させた後、該共沈物と緑色発光蛍光体との混合物を沪過し、洗浄し、乾燥し、焼成することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方法である。なお、有機溶媒としては、エタノール、メタノール等を使用することができ、緑色顔料を構成する各金属元素のアルコキシドとしては、ジメトキシコバルト、ジエトキシコバルト、ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、ジエトキシーッケル、テトラエトキシチタン、ト

4

リエトキシアルミニウム、トリエトキシクロム等がある。また、加水分解に際しては、アンモニア水を適量加えながら $30\sim40$ に加温することが好ましい。さらに、焼成条件は、第1の製造方法と同様であり、乾燥及び焼成用の炉も同じものを使用することができる。

【0011】本発明の顔料付緑色発光蛍光体の第5の製造方法は、緑色顔料を構成する各金属元素の有機金属化合物を有機溶媒に溶解又はスラリー化し、緑色発光蛍光体を添加して混合スラリーを調製した後、圧力容器に入れて約100~500℃、好ましくは200~400℃の温度範囲で加熱加圧処理し、沪過・洗浄し、乾燥することを特徴とする顔料付緑色発光蛍光体の製造方法である。なお、有機溶媒としては、1,4ブタンジオール、トルエン、キシレン等を使用することができ、緑色顔料を構成する各金属元素の有機金属化合物としては、ジエトキシコバルト、酢酸亜鉛、酢酸ニッケル、テトラエトキシチタン、トリエトキシアルミニウム、トリエトキシクロム等がある。

【0012】また、上記第1~第5の製造方法において、溶媒中に酸化剤を含有させて酸化反応を促進させ、フィルター特性を向上させることも可能である。酸化剤としては、過酸化水素、ペルオキソ二硫酸ナトリウム等を使用することができる。さらに、上記第1~第5の製造方法において、乾燥後の顔料付緑色発光蛍光体を真空若しくは不活性雰囲気中で真空紫外線又は短波長紫外線で照射することにより、フィルター特性を向上させることも可能である。真空紫外線又は短波長紫外線の強度は、通常0.5mW/cm²以上であり、不活性雰囲気としては、アルゴン、窒素等を使用することができる。【0013】他方、緑色発光蛍光体への顔料の付着性を

【0013】他方、緑色発光蛍光体への顔料の付着性を向上させたり、蛍光体素地を不活性化する目的で、上記第1~第5の製造方法において、緑色発光蛍光体の表面に予め下地皮膜を付着させることができる。下地被膜としては、A1, Zn, Si, Ti, Co, Zr等の金属酸化物若しくは水酸化物を使用することができる。上記の製造方法の焼成工程に、必要に応じて、各種の鉱化剤やその他の元素を含有させることができる。具体的には、Li, Na, K, B, Mo等を含有させてもよい。これらの元素は、付着顔料中約5重量%以下の範囲で添加することができる。これを越えると、緑色顔料として好ましい色調を得ることができなくなる。

【0014】本発明で使用することのできる緑色発光蛍光体としては、ZnS:Cu,A1、ZnS:Au,Cu,A1、Zn2SiO4:Mn、Y2SiO5:Tb、Y2O2S:Tb、(Zn,Cd)S:Cu,A1、Y3A15O12:Tb等を挙げることができる。なお、上記の緑色顔料と付着量は、蛍光体に対し、0.1~15重量%の範囲が好ましい。付着量が上記の下限値を下回ると、フィルタ効果が小さすぎ、また、上限値を50越えると発光輝度が十分でなくなる場合がある。

[0015]

【実施例】(実施例1)塩化コバルト6水和物4.19重量部、塩化亜鉛2.41重量部、硝酸ニッケル(II)6水和物5.14重量部、及び、硝酸チタン(IV)4.24重量部を脱塩水150重量部に溶解させ、Y3A15O12:Tb緑色発光蛍光体100重量部を添加して混合スラリーを調整し、これを攪拌しながら、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を少しづつ加えてpHを8.5として共沈させた。その後、スラリーを沪過水洗し、120℃で15時間乾燥させた。次いで、乾燥混合物を1000℃で1時間焼成し、CoO・ZnO・NiO・TiO2緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0016】(実施例2)コンデンサー付セパラブルフラスコに塩化コバルト6水和物4.19重量部、塩化亜鉛2.41重量部、硝酸ニッケル(II)6水和物5.14重量部、硫酸チタン(IV)4.24重量部、及び、尿素26.5重量部を室温で脱塩水150重量部に溶解させ、Y3A15O12:Tb緑色発光蛍光体100重量部を添加して混合スラリーを調整し、これを攪拌しながら昇温させ、90℃で20時間反応させた。次いで、反応混合物を沪過水洗し、120℃で15時間乾燥させ、さらに、1000℃で1時間焼成し、CoO・ZnO・NiO・TiO2緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0017】(実施例3)ジエトキシコバルト2.63重量部、ジエトキシ亜鉛2.74重量部、ジエトキシニッケル2.63重量部、及び、テトラエトキシチタン4.02重量部を室温でエタノール150重量部に溶解させ、Y3 A15 O12: Tb緑色発光蛍光体100重量部を添加して混合スラリーを調整し、これを攪拌しながら、28%アンモニア水溶液を20重量部添加して40℃に加温し、2時間反応させた。反応終了後、沪過しエタノールで洗浄し、風乾してエタノールを除き、900℃で2時間焼成し、CoO・ZnO・NiO・TiO2緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0018】(実施例4)実施例1において、Y3 A15 O12: Tb緑色発光蛍光体の代わりにZnS: Cu, A1を用い、実施例1と同様に共沈させた。その後、混合スラリーをオートクレーブ中で350℃で2時間水熱反応させた。反応後、沪過・水洗し、120℃で15時間乾燥して緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0019】(実施例5)ジエトキシコバルト2.63 重量部、酢酸亜鉛3.89重量部、ジエトキシニッケル2.63重量部、及び、テトラエトキシチタン4.02 重量部を室温で1、4ブタンジオール150重量部に溶解させ、ZnS:Cu,Al緑色発光蛍光体100重量部を添加して混合スラリーを調製し、これをオートクレーブ中で窒素置換した後、300℃で3時間反応させた。反応終了後沪過し、メタノールで洗浄し、風乾して $CoO\cdot ZnO\cdot NiO\cdot TiO_2$ 緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

6

【0020】(実施例6)実施例1において、共沈生成後、ペルオキソ二硫酸ナトリウムを5重量部添加し、煮沸した。その後、沪過・水洗・乾燥し、真空中(10^{-5} mmHg)にて紫外線(波長147nm)を照射(紫外線強度8mW/cm 2)して緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0022】(実施例8)実施例1において、緑色顔料の原料として、塩化コバルト6水和物3.88重量部、塩化亜鉛2.21重量部、硝酸アルミニウム9水和物12.2重量部、及び、硫酸チタン(IV)3.90重量部を用いる以外は実施例1と同様にしてCoO・ZnO・A12O3・TiO2緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0023】(実施例9)実施例1において、緑色顔料の原料として、塩化コバルト6水和物2.32重量部、及び、塩化亜鉛7.97重量部を用いる以外は実施例1と同様にしてaCoO・bZnO(a/b=0.17)緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0024】(実施例10)実施例1において、緑色顔料の原料として臭化クロム(III) 6水和物28.9重量部を用いる以外は実施例1と同様にしてCr2 O3 緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0025】(実施例11)実施例1において、緑色顔料の原料として、塩化コバルト6水和物9.15重量部、及び、硝酸アルミニウム9水和物19.3重量部を用いる以外は実施例1と同様にしてaCoO・bA12O3 (a/b=1.5)緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0026】(比較例1)Y₃ A 1₅ O₁₂: T b 緑色発 光蛍光体100重量部、平均粒径0.8μmのC o O・ Z n O・N i O・T i O₂ 緑色顔料5.5重量部、及 び、バインダーとしてSBRエマルジョン(日本合成ゴム社製JSR-0591)O.3重量部(蛍光体100 重量部当たりの樹脂量)を脱塩水150重量部に添加し てスラリーを形成し、p Hを調整して顔料を蛍光体に付着した。次いで、沪過した後120℃で15時間乾燥して緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0027】(比較例2)比較例1において、 Y_3 A1 5 O12: T b緑色発光蛍光体の代わりに、Z n S: C u , A 1 緑色発光蛍光体を用いた以外は比較例1と同様にして緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0028】(比較例3)比較例1において、CoO·ZnO·NiO·TiO2 緑色顔料の代わりに、CoO·ZnO·Al2 O3·TiO2 緑色顔料(平均粒径 0.7μm)を用いた以外は比較例1と同様にして緑色

顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0029】(比較例4)比較例1において、CoO·ZnO·NiO·TiO₂ 緑色顔料の代わりに、CoO·6ZnO緑色顔料(平均粒径0.3μm)を用いた以外は比較例1と同様にして緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0030】(比較例5)比較例1において、CoO・ZnO・NiO・TiO2 緑色顔料の代わりに、Cr2 の3 緑色顔料(平均粒径0.6 μ m)を用いた以外は比較例1と同様にして緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。【0031】(比較例6)比較例1において、CoO・ZnO・NiO・TiO2 緑色顔料の代わりに、1.5 CoO・Al2 O3 緑色顔料(平均粒径0.5 μ m)を用いた以外は比較例1と同様にして緑色顔料付緑色発光蛍光体を得た。

【0032】(蛍光体の評価方法)

◎顔料の付着量:顔料付蛍光体を融剤で溶解し、溶液中*

*の金属を誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP)により定量し、蛍光体に対する酸化物量に換算した。

8

②凝集度:コールターカウンター測定装置により、粒径を測定し、評価した。粒径が小さく、原料蛍光体に近い程凝集が少ないことを示す。

③顔料付着力:界面活性剤を0.1%加えた水中で顔料付蛍光体を振り混ぜた後、2時間放置して上澄みの透明度を調べ、顔料付着力が良好なAから不良のEまで5段10階で評価した。

【0033】(蛍光体評価結果)表1に実施例及び比較例で製造した顔料付蛍光体の評価の結果を示した。実施例の顔料付蛍光体は、凝集度及び顔料付着力を総合的に判断すると、比較例のものに比べて優れていることが分かる。

[0034]

【表1】

| | 顔料付着量% | 粒径 μm | 顔料付着力 | 原料蛍光体 |
|---|--------|-------|-------|--|
| 実施例1 | 4. 5 | 6. 1 | A | Y3A15O12:Tb |
| 実施例2 | 4.6 | 6. 0 | A | Y3A15O12:Tb |
| 実施例3 | 4.6 | 6. 2 | В | Y3A15012:Tb |
| 実施例4 | 4. 5 | 7. 0 | В | ZnS:Cu, A1 |
| 実施例 5 | 4. 7 | 7. 1 | A | ZnS:Cu, Al |
| 実施例 6 | 4. 7 | 6. 1 | В | Y3A15012:Tb |
| 実施例7 | 4.5 | 6. 1 | A | Y3A15012:Tb |
| 実施例8 | 4.6 | 6. 0 | A | Y3A15012:Tb |
| 実施例 9 | 4.6 | 6. 2 | A | Y3Al5O12:Tb |
| 実施例10 | 4. 7 | 6. 1 | В | Y3Al5O12:Tb |
| 実施例11 | 4. 6 | 6. 1 | A | Y ₃ A1 ₅ O ₁₂ :Tb |
| 比較例 1 | 4. 5 | 6. 6 | D | Y 8 A 1 5 O 1 2 : Tb |
| 比較例 2 | 4. 7 | 7. 7 | D | ZnS:Cu, Al |
| 比較例3 | 4. 5 | 6. 7 | С | Y3A15012:Tb |
| 比較例4 | 4. 6 | 6. 7 | D | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tb |
| 比較例 5 | 4. 6 | 6.6 | D | Y3A15012:Tb |
| 比較例6 | 4. 7 | 6. 6 | С | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tb |
| Y ₂ Al ₅ O ₁₂ :Tb 蛍光体粒径= 6. 0 μm | | | | |
| ZnS:Cu, Al 蛍光体粒径= 7. 0 μm | | | | |

った。

9

[0035]

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、顔料付着時の凝集が少なく、顔料付着力が良好な

 $1\ 0$ 顔料付緑色発光蛍光体を提供することができるようにな